

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-508214

(43)公表日 平成8年(1996)9月3日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	
B 3 2 B 5/16		7821-4F	B 3 2 B 5/16	
C 0 8 J 5/04		7310-4F	C 0 8 J 5/04	
D 0 4 H 1/20		7633-3B	D 0 4 H 1/20	
// B 3 2 B 27/04		8413-4F	B 3 2 B 27/04	Z
D 2 1 H 13/40		7633-3B	D 2 1 H 3/78	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平6-521321	(71)出願人	イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・ アンド・カンパニー
(86)(22)出願日	平成6年(1994)3月22日		アメリカ合衆国 19898 デラウェア州
(85)翻訳文提出日	平成7年(1995)9月25日		ウィルミントン マーケット ストリート 1007
(86)国際出願番号	PCT/US94/03083	(72)発明者	タッカー, ケネス, ウエイン
(87)国際公開番号	WO94/21452		アメリカ合衆国 74604 オクラホマ州
(87)国際公開日	平成6年(1994)9月29日		ボンカ シティー キムボール ロード 10
(31)優先権主張番号	08/036, 596	(72)発明者	ウィークス, グレゴリー, ボウル
(32)優先日	1993年3月24日		アメリカ合衆国 19707 デラウェア州
(33)優先権主張国	米国 (US)		ホッケシン カメロン ドライブ 108
(31)優先権主張番号	08/059, 148	(74)代理人	弁理士 谷 義一 (外1名)
(32)優先日	1993年5月7日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 湿式堆積シート材およびその複合物

(57)【要約】

この発明は、熱可塑性繊維、グラファイト粒子、強化繊維、およびマイクロガラス繊維から合成される湿式堆積シート材に関する。このシート材は、圧縮成形複合ブラックを作るのに好適であり、該ブラックは熱伝導性および電気伝導性を有する。

【特許請求の範囲】

1. (a) 繊維状または小球状、あるいはこれら両方からなる熱可塑性材、

(b) 20～70重量パーセントのグラファイト粒子、

(c) 5～20重量パーセントの強化繊維、および

(d) 0.5～3重量パーセントのマイクロガラス繊維または同様のファインマイクロ繊維状物質を含む湿式堆積シート材であって、

前記重量パーセントは成分(a)、(b)、(c)、および(d)の総重量にのみもとづいており、また成分(a)の重量パーセントは、成分(a)、(b)、(c)、および(d)の合わさった重量パーセントを合計100重量パーセントにするのに十分なものとすることを特徴とする湿式堆積シート材。

2. 請求項1の湿式堆積シート材であって、

前記熱可塑性材は、ポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする湿式堆積シート材。

3. 請求項1の湿式堆積シート材であって、

前記熱可塑性材は、ポリエチレンテレフタレートからなることを特徴とする湿式堆積シート材。

4. 請求項1の湿式堆積シート材であって、

前記グラファイト粒子は、-35タイラーメッシュのものであり、かつ天然グラファイト粒子および合成グラファイト粒子からなる群から選択されることを特徴とする湿式堆積シート材。

5. 請求項1の湿式堆積シート材であって、

前記グラファイト粒子は、2500℃を上回る温度でもって黒鉛化されたプレミアム石油コークス粒子であることを特徴とする湿式堆積シート材。

6. 請求項6の湿式堆積シート材であって、

前記黒鉛化は、3000℃で行うことを特徴とする湿式堆積シート材。

7. 請求項1の湿式堆積シート材であって、

前記成分 (C) の強化繊維は、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ポリアミド繊維、炭素ホイスカー、および金属ホイスカーからなる群から選択されることを特徴とする湿式堆積シート材。

8. 請求項 1 の湿式堆積シート材であって、

前記成分 (c) の強化繊維は長い E ガラス繊維であることを特徴とする湿式堆積シート材。

9. 請求項 1 の湿式堆積シート材であって、

(a) 前記成分 (a)、(b)、(c)、および (d) からなる分散液を形成する工程と、

(b) 湿式堆積シートを形成するために、前記分散液を多孔性基体に塗布する工程と、

(c) 前記熱可塑性繊維成分を熔融するために、前記湿式堆積シートを十分高い温度でもって、かつ十分長い時間にわたって加熱する工程とを有する方法で製造されることを特徴とする湿式堆積シート材。

10. 圧縮成形複合材であって、請求項 1 の湿式堆積シート材のスタックから作られることを特徴とする圧縮成形複合材。

11. 請求項 1 の湿式堆積シート材であって、ヒートシンクの用途、電気接地の用途、静電消散の用途、電磁放射線反射の用途、電氣的測定装置の用途、および電磁妨害／高周波数妨害の用途に用いられることを特徴とする湿式堆積シート材。

【発明の詳細な説明】

湿式堆積シート材およびその複合物

背景技術

本発明は、圧縮成形複合ブラック (compression molded composite plaques) の形成に特に役立つ湿式堆積シート材 (wet-laid sheet material) に関するもので、該ブラックは熱伝導性および電気伝導性を有する。より一層詳しくは、熱可塑性繊維、グラファイト粒子、強化繊維、およびマイクロガラス繊維から合成される湿式堆積シート材と、該シート材から形成される複合ブラックとに関する。

現在求められていることは、経済的で、かつ熱的および電氣的な伝導性が増大したポリマー系である。従来から、ポリマー系の熱的および電氣的伝導性を増大させるための種々の試みがなされてきた。そのような試みの一つとして、ポリマー自体の伝導性を増大させることが含まれる。しかし、結果として生じる本質的に伝導性のポリマー母材は生産が困難であり、かつ高価であることが知られている。他の試みとして、銀または銅のような材質からなる薄膜をポリマーに被覆する試みがある。しかし、そのような試みも理想とされるものではない。なぜなら、それは高価（特に事前にプレーティングまたは下塗を必要とする場合）であり、さらにまた金属被覆物が腐食の問題を起こす可能性があるからである。その結果、熱サイクルのために層間剥離になる可能性がある。最後に、他の試みではポリマーに対して伝導性充填材（例えば、カーボンブラック、ニッケル被覆ガラス繊維、ステンレス鋼繊維、アルミニウム被覆ガラス繊維、銅粉末およびフレーク、アルミニウム粉末およびフレーク）が添加される。しかし、そのような充填材は高価であり、加工が難しく、腐食しやすく、経済的ではないポリマー系を生ずる。

本発明では、驚くほどに良好な熱伝導性および電気伝導性を持つ経済的なポリマー系を合成することが可能であることがわかった。この系は、熱可塑性繊維か

ら作られた湿式堆積シート材であって、伝導性に対してはグラファイト粒子、良好な物理的特性を得るためには強化繊維、そしてシート材中にグラファイト粒子

を保持することを助けるものとして微細ガラス繊維または同様なファインマイクロフィブロス有機または無機材料である。湿式堆積シート材は米国特許第5,134,016号で強化多孔質シートとして記述される。しかし、この特許はそれらから作られたシート材またはそれから製造された複合ブラックを開示してない。それらは、伝導性を得るためにグラファイト粒子を含み、かつ湿式堆積シート材中にグラファイト粒子を保持する手助けとなるマイクロガラス繊維を含むもので、熱的かつ電氣的に伝導性である。

湿式堆積シート材を堆積し、かつ圧縮成形することによって複合ブラックを形成することができる。結果として生じるブラックは、優れた横方向熱電導率と電気特性を持つものであることが理解できる。平均して、比較例となるニートな熱可塑性ポリマーは、いくつかはそれでも高いが、平均容量電気抵抗値が1012~1015であり、かつ平均横方向熱伝導率は約0.2~0.3W/mkである。実施例によって例証されるように、本発明の材料は比較例となるニートなポリマーと比較して著しく改善された伝導性を有する。

本発明の湿式堆積シート材は、熱的伝導性および電氣的伝導性を必要とする用途に適用できるもので、該用途として放熱用冷却器としての用途（例えば、ポンプハウジング、パーソナルコンピュータ用電源、ライト安定器、電気装置および該装置の部品（変圧器を含む）のカプセル封じ等）、静電消失または電磁障害／高周障害シールドとしての用途、電気接地としての用途、電気測定装置としての用途（例えば電位差計）、および電磁放射反射としての用途（例えば、アンテナ等）がある。

本発明の詳細な説明

本発明は、湿式堆積シート材に関するもので、該シート材は、

- (a) 熱可塑性の繊維または小球、あるいはこれら両方、
- (b) 20~70重量パーセントのグラファイト粒子、
- (c) 5~20重量パーセントの強化繊維、および
- (d) 0.5~3重量パーセントのマイクロガラス繊維または同様のファインマイクロフィブロス材を含む。

好ましくは、湿式堆積シート材は、成分 (b) を30~60重量パーセント、成分 (c) を5~15重量パーセント、および成分 (d) を0.5~3重量パーセント含む。より好ましくは、成分 (b) を33~55重量パーセント、成分 (c) を7~15重量パーセント、および成分 (d) を0.5~3重量パーセントを含む。上記のいずれの場合も、成分 (a) の重量パーセントは、成分 (a) 、 (b) 、 (c) 、および (d) の合計重量パーセントを100重量パーセントにするのに十分なものとする。上記した重量パーセントは、成分 (a) 、 (b) 、 (c) 、および (d) の合計重量のみに基づいている。

上記成分 (a) の熱可塑性繊維としては、限定されるものではないが、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリプロピレン繊維、コポリエーテルエステル繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ポリブチレンテレフタレート繊維、ポリエーテルケトンケトン (PEKK) 繊維、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 繊維、液晶ポリマー (LCP) 繊維、およびそれらの混合物が挙げられる。ポリイミド繊維としては、限定されるものではないが、ナイロン6、66、11、12、612、および高温「ナイロン」(例えばナイロン46) が挙げられる。熱可塑性繊維は、一般にファイン (約0.5~20デニール) で、かつ短い (約1~5 cm) スフ (staple fibers) が挙げられる。このスフは、事前に抗酸化剤、安定剤、強化剤などの添加物を化合されよう。また、熱可塑性繊維の表面が分散剤で処理されたものであってもよい。好適な熱可塑性繊維は、ポリアミドおよびポリエチレンテレフタレート繊維である。熱可塑性小球は、湿式堆積シート材を製造する過程で、熱可塑性繊維を溶融する際に熱可塑性繊維から生ずるものであり、以下に説明する。

上記成分 (b) のグラファイト粒子は、天然または合成されたグラファイト粒子であり、どちらの場合も一般に粒子サイズが-35タイラーメッシュ (Tyler mesh) である。好ましくは、粒子サイズが-35タイラーメッシュであって、少なくとも粒子の85パーセントが400タイラーメッシュよりも大きい。もっとも好ましいグ

ラファイト粒子の大きさは-35/+100タイラーメッシュの範囲にある。タイラーメッシュの値は、当業者による粒子サイズと相互に関連する。ここで有益なグ

ラファイト粒子を記述する特定の用語として、グラファイト粉末、グラファイト／コークス混合物、スクラップグラファイト、天然グラファイト、天然／合成グラファイト混合物、グラファイト微粉、および黒鉛化石油コークスが含まれる。好適なグラファイト粒子は、黒鉛化石油コークス（2500℃よりも高く、好ましくは2700～3400℃、より好ましくは2700～3100℃の温度でもって黒鉛化）および電極級スクラップグラファイトである。好適なグラファイト粒子は、約2700～3200℃、より好ましくは2800～3100℃で黒鉛化されたプレミアム石油コークスである。

上記成分(c)の強化繊維は、限定されるものではないが、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ポリアミド繊維（例えば、ケブラー（Kevlar（登録商標））、および金属ホイスカーであり、好ましくは炭素繊維およびガラス繊維である。もっとも好適な強化繊維は長いEガラス繊維であり、平均長が0.25～1.5インチ、好ましくは約0.5～1インチで、商業的に入手可能である。上記Eガラス繊維の直径は、一般に10～20ミクロン、好ましくは12～16ミクロンである。上記強化繊維は、一般に湿式堆積シート材に対して優れた引張り強さを与える。

上記成分(d)のマイクロガラス繊維は上記シート剤内でグラファイト粒子を保持することに対して、本来使われる。現在、マイクロガラス繊維は一般にフィルター型シート材の形状を呈する。湿式堆積シート材が調製された場合、フィルター型シート材はマイクロガラス繊維を生産するための混合中に破壊される。この湿式堆積シート材に含まれるマイクロガラス繊維はガラス強化繊維に比べて短く、かつ薄いものである。マイクロガラス繊維の長さは20ミクロンから0.25ミクロンの範囲であり、またその幅は一般に0.3～6、好ましくは0.3～4ミクロンである。好ましくは、マイクロガラス繊維のほとんどは、直径が0.3～4ミクロンであり、また縦横比が100/1もしくはそれよりも大きい。マイクロガラス繊維に加えて、同様の直径および長さを有する他の微粉無機または有機微小繊維材を部分的あるいは全体的に成分(d)に置換することができよう。これによって、他の微小繊維材が、上記微小繊維と同様に成分(b)の取り込みを促す同一の機能を

達成することができる。

本発明にもとづく湿式堆積シート材は、当業者が容易に利用できる技術によって製造することができる。例えば、そのような技術として、伝統的な製紙方法、または米国特許第5,134,016号または欧州特許公報341977号に記載された方法がある。湿式堆積シート材を製造するための好適な方法では、少なくとも成分(a)、(b)、(c)、および(d)を水と混合し、分散液を形成する。この分散液をパルパー中で混合することによって均一にする。その後、分散液を多孔性基体(通常はエンドレスベルトまたはスクリーン)に塗布して多孔性シート材またはウェブを作る。許容できるスクリーンの例は、グラファイトの粒子サイズ(特に-100および-65タイラーメッシュとした場合)に依存して、デュオテックス(Duotex) 116メッシュスクリーンである。上記多孔性基体に形成された孔の大きさは、湿式堆積シート材に含まれるグラファイト粒子の大部分が透過できるほどのものではない。次に、多孔性シート材を例えば、回転通り抜け空気または強制空気ボンダードライヤ(rotary through air or forced air bonder dryer)内で乾燥させ、そして水分を蒸発させ、かつ熱可塑性繊維を溶解するのに十分な温度(しかし、分解しない程度の温度)で加熱する。その結果、湿式堆積シート材中の強化繊維およびグラファイト粒子に熱可塑性繊維が粘着する。得られた湿式堆積シート材において、熱可塑性繊維は、熱可塑性繊維を溶解した後「小球(globules)」に似たものとなろう。球体は米国特許第5,134,016号に定義されており、この文献をここに参考文献として取り入れる。形成された球体は、その言葉に暗に意味されるような球形である必要がなく、むしろ事前に熔融された熱可塑性繊維のまさしくかたまりである。

加熱および乾燥された上記湿式堆積シート材から、圧縮成形法、例えば既に参考文献として取り入れた米国特許第5,134,016号(特に第4段)に記載された方法によって複合シートまたはブラックが合成される。そうすることによって、いくつかの個々の湿式堆積シート材が互いに積み重なって成形に好適な厚さが得られる。任意で、加工を容易にするためにシート材を機械的に縫い合わせることができる。シート材の積み重ねを要求されたデザインを有する鋳型に置く。事前に乾燥が必要な場合、室温で成形を開始し、そしてゆっくりとしたサイクル

で成形を行う。縮合ポリマー、例えばポリエチレンテレフタレートが熱可塑性繊維の成分として用いられた場合、シート材のスタックを成形に先だって水分が0.02パーセントになるまで乾燥させることが望ましい。シート材のスタックが入れた鋳型を加熱したプラテンプレスに置く。このプレスの温度が上昇し、かつ熱可塑性繊維がある程度の熔融流動を呈するのに十分なところまで圧力が上昇する。そして、鋳型およびその含有物を圧力下で冷却する。得られた複合ブラックを除去し、将来使うために評価する。

実施例

以下に説明する実施例は、本発明を説明するためのものであって、何等限定を加えるためのものではない。別に特定しないかぎり、すべての比率は全成分の合計重量にもとづいて重量パーセントで表す。

実施例 1 ~ 25

実施例 1 ~ 25 に用いられる成分を以下に記載する。

「PET繊維」は0.35パーセント~1パーセント抗酸化剤を含むポリエチレンテレフタレート繊維（ダクロン（Dacron（登録商標））としてイー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー（E.I. du Pont de Nemours and Company）によって市販）である。この繊維は、平均して、長さが約1/4インチで、かつ直径が約13ミクロンである。

実施例12および13を除いて、「グラファイト」は黒鉛化（3000℃で）プレミアム石油コークス粒子である。この粒子のサイズは、タイラーメッシュふるい分析（Tyler mesh sieve analysis）にもとづいて下記の表に示した。一方、実施例12および13で用いられたグラファイトは下記の表1Aに記載した。実施例16~25では、グラファイトは同一ロットの材料からなる。

「E-ガラス（E-glass）」は、オウエンズ・コーニング・ファイバークラス（Owens Corning Fiberglass）から133A-ABとして商業的に入手可能であるEガラ

ス繊維（K直径：12.7~13.9ミクロン）である。切断されたストランドの形状で使用され、また繊維表面に塗布されたポリウレタンを有する。平均的なE-ガラスの長さを下記の表に示す。

「炭素繊維 (Carbon fiber)」は米国特許第4,861,653号に記載された炭素繊維である。

「マイクロガラス (Microglass)」は結合剤を含まない (binderless) 高効率フィルター媒体マイクロガラス繊維であり、この繊維はHB-5341としてホーリングスウオース・アンド・ボーズ・カンパニー (Hollingsworth and Vose Company) から商業的に入手可能である。それは18cm幅シートの形状でもって使用され、攪拌によって個々の繊維に分解される。個々の繊維の直径は、0.3から4ミクロンの範囲であり、また個々の繊維の長さは20ミクロンから1インチを越える範囲である。

以下の実施例では、湿式堆積シート材は通常同一の方法で作られる。スラリーを作るために50ポンドの各調合物を1000ガロンの水に分散する。特に、最初にPET繊維をこの水に加えて約10分間混合する。つづいて強化繊維を添加し、約2～3分間混合する。紙状となったマイクロガラス繊維を引き裂いて小断片化し、上記スラリーに添加した。最後に、黒鉛化コークスをスラリーに添加した。このスラリーを、まずはじめに通常の方法でもって900ガロン/分の再循環水でもって希釈しておく。そして、デュオテックス・シンセティック・116メッシュワイヤ (Duotex synthetic 116 mesh wire) を備えた傾斜長網式妙紙機のフォーミングボックスに対して、スラリーを1分間あたり100ガロンの速度でもって供給した。回収したシート材を277℃で約30分乾燥および加熱することによって水分を蒸発させた。そして、保管を目的として湿式堆積乾燥および加熱シート材を巻いた。

後になって、巻かれた湿式堆積シート材をのばして、ほどけた繊維がより少ない高密度積層ブラックとなるように圧力を加えるために10.5インチ×10.5インチのシートに切断した。約1ポンドの10.5インチ×10.5インチの湿式堆積シート材 (約1/8インチ厚のブラックを作るために) をさらに、窒素バージ下、4インチHg絶対圧および105℃で真空オープン中16時間乾燥した。このさらに乾燥した材

料 (<0.02パーセント水分) を10.5インチ×10.5インチの鋳型の中に積み重ねた。この鋳型を真空にしていっさいの蒸気 (例えば水分) を取り除いた。このアセ

ンブリを50トン油圧機にセットし、907psiおよび277℃（成形温度）で10分間圧縮した。10分経過後、プラテンヒータのスイッチをオフにして冷やした。成形温度が30℃に達した時に、プラテンを開いてアセンブリを上記の油圧機から取り出した。そして、積層ブラックを鋳型から取り出した。

上記積層ブラックに対して横方向熱伝導率（transverse thermal conductivity）、体積電気抵抗率（volume electrical resistivity）、および引張特性（tensile properties）に関する試験を施した。

横方向熱伝導率は以下のように決定した。すなわち、試験試料を上記のようにして調製された積層ブラックから切り取った。この試験試料は直径が2インチで、かつ厚さが1/8インチである。試験試料をダイナテック（ホロメトリックス）TCHM-DV C-マチック（Dynatech (Holometrix) TCHM-DV C-Matic）を用いて試験し、試料の厚みに沿って横方向熱伝導率を測定した。防御型熱流メータ法（guarded heat flow meter method）（ASTM基準F433）を用い、全測定を公称50℃で実施した。熱伝導率の値の増加は熱伝導能の増大を示す。試料の密度はASTM792を用いて測定した。

体積電気抵抗率は以下のようにして決定した。すなわち、試験試料（幅2mm×厚さ2mm×長さ25.4mm）を上記積層ブラックから切り取った。試験方法では、一定の電流を試験試料に与えた。電圧降下は試験試料の中心6mmにまたがって測定した。各試料に対して測定を一回行った。全試料を周囲条件下で試験した。体積電気抵抗率の値の減少は、電気伝導度の増加を示す。

引張特性は以下のようにして決定した。すなわち、試験試料（長さが6.5インチ、幅が0.75インチ）を上記積層ブラックから切り取った。試料を「犬の骨（dog-bone）」形状にし、ゲージ長を2.0インチ、ゲージ幅を0.5インチにした。この試料を螺旋作用型メカニカルグリップ（screw action mechanical grip）に配置した。1枚の180粗粒子サンドペーパーを引張試料のグリップ部分の回りに配置し、粗面が試料に接触するようにした。サンドペーパーによって試料がグリップから滑り落ちるのを防いだ。全試料を周囲条件でASTM基準D638にもとづいて試

験した。インストロン4202試験機を用いた。

クロスヘッド速度を0.2インチ／分で一定に保った。伸びおよび最大引張強度下での引張り結果を以下に報告する。

上記実施例の積層ブラックを作るのに用いられた湿式堆積シート材の成分を、それらの試験結果とともに、下記の表1Aおよび表1Bに示した。下記の表では、横方向熱伝導率を「AveTC (W/mk) (Trans.)」および体積電気抵抗率を「Ave Vol ER (ohm-cm)」とした。

表1A

Eg. No.	PET 繊維	湿式堆積シート材成分、重量%			グラファイト ティラー メッシュ サイズ	E-ガラス 繊維の 長さ (インチ)
		グラファイト	強化繊維	マイクロ ガラス 繊維		
1	45	45	7E	3	-100	1
2	45	45	7E	3	-80	1
3	40	50	7E	3	-100	1
4	40	50	7E	3	-100	0.75
5	40	50	9E	1	-100	0.75
6	40	50	9E	1	-80	0.75
7	40	50	9E	1	-80	0.75
8	35	55	9E	1	-100	0.75
9	35	55	9E	1	-80	0.75
10	40	50	9E	1	-65	0.75
11	45	45	9E	1	-65	0.75
12	49	30	20C	1	-80	---
13	40	50(1)	9E	1	-80	1
14	40	50(2)	9E	1	-80	1
15	40	50	9E	1	-80/+100	1
16	55	35	9E	1	-80	1
17	55	35	9E	1	-80	0.5
18	50	40	9E	1	-80	1
19	50	40	9E	1	-80	0.5
20	40	50	9E	1	-80	1
21	40	50	9E	1	-80	0.5
22	34	50	15E	1	-80	0.5
23	37	50	12E	1	-80	0.5
24	40	50	8E	2	-80	0.5
25	40	50	8E	2	-80	1

(1) 電極級スクラップグラファイト

(2) 黒鉛化陽極級 (不変) コークス

E = E-ガラス

C = 炭素繊維

表1B

Eg. No.	Ave TC (W/mK) (Trans.)	Ave Vol ER (ohm-cm)	引張強度 (kpsi)	破断点伸び率 (%)	密度 (g/cc)
1	1.99	0.22	8.82	1.15	1.77
2	2.67	0.17	9.67	0.96	1.77
3	3.39	0.06	7.94	0.60	1.82
4	3.46	0.04	7.47	0.55	1.83
5	3.29	0.06	8.59	0.74	1.88
6	3.45	0.04	9.22	0.97	1.81
7	1.85	0.18	10.87	1.08	1.75
8	1.90	0.01	8.31	0.89	1.90
9	1.87	0.02	10.61	1.16	1.87
10	3.82	0.03	9.55	0.96	1.83
11	3.00	0.06	9.01	0.94	1.80
12	1.04	0.01	14.92	0.62	1.61
13	3.69	0.07	5.49	0.55	1.80
14	2.56	0.06	9.05	0.88	1.72
15	3.77	0.01	7.43	0.52	1.81
16	0.91	5.22	7.76	0.69	1.65
17	1.04	2.07	9.22	1.30	1.66
18	1.34	0.48	8.35	1.06	1.70
19	1.55	0.51	7.13	1.26	1.73
20	1.88	0.07	9.33	1.20	1.77
21	2.38	0.06	8.12	0.82	1.78
22	3.30	0.02	10.31	1.41	1.87
23	2.26	0.04	9.34	1.11	1.81
24	2.40	0.05	7.06	0.55	1.77
25	1.77	0.10	7.48	0.59	1.74

上記表1Bに示した結果によれば、上記実施例の湿式堆積シート材で製造した積層ブラックは、優れた熱伝導および電気伝導の値を示す。類似し、かつニートなポリマーの平均伝導率の値は上記の文章に含まれる。

積層ブラック対射出成形組成物

下記の表 2 において、上記実施例 3 の積層ブラックを射出成形した類似のタイプの材料を比較する。

表 2 の射出成形に関して、「グラファイト」は既に述べ、かつ湿式堆積シート材に用いたものと同じものである。「E-ガラス」は市販のガラス強化製品（PPGインダストリーズが販売しているPRG3540）で、その平均の長さは1/8インチである。また、「PET樹脂」は商業的に入手可能で、かつ従来の添加物（抗酸化剤、可塑剤、および硬エポキシ樹脂）を含むPETであり、ライナイト（Rynite（登録商標））としてイー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニーから市販されている。射出成形組成物は、すべての成分を溶融混合し、46mmバスニーダー押出機（46mm Buss kneader extruder）上で混合材料を押し出すことによって調製した。得られた生成物をペレット状にし、6オンスの「A」成形機で射出成形して試験試料とした。

射出成形組成物および積層ブラックの横方向伝導率の値および水平方向伝導率（in-plane conductivity）の値をそれぞれ下記の表 2 に示した。

横方向伝導率試験は既に述べた。

水平方向（縦方向）はフォーブローブテクニック（図 1）を用いて決定した。寸法が32mm×5mm×3mm（長×幅×厚）の試験試料を上記積層ブラックから切り取った。射出成形組成物用に、試料を寸法が32mm×5mm×3mm（長×幅×厚）を有する部分に成形した。試料（7）の一端側に、銀塗料を用いてヒータ〔試料用ヒータ（3）と呼ぶ〕を接着し優れた熱接点とする。試料の他端は、スクリュー（2）によってヒートシンク（1）に押圧されている。試料用ヒータが駆動されると、試料用ヒータからシンクへ熱が流れる。

試料上の温度差（ $\Delta T = T_1 - T_2$ ）を2本のクロメル-コンスタンタン熱電対

（ T_1 および T_2 ）を用いて測定した。

それぞれが試料上の一点とシンク上の一点との温度差を読んだ。試料上の温度差は先行する2つの値の間の違いによって与えられた。各熱電対の接点を試料に開けられた小さな孔に挿入した。銀ペイントによって熱接点が確信された。

温度センサーリーディング（ ΔT_{e} ）はクロメル-コンスタンタン熱電対であ

る。接点の一つは、試料用ヒータ上に半田付けされ、他方の接点は試料用ヒータに対向した銅製防護材(5)に固定されている。熱電対の先端部もシンクに熱的に固定されている。

上記ヒータは、中空の銅製ブロックからなるもので、該ブロックに小さいな電気抵抗が挿入され、かつ接着されている。ヒータに生じたエネルギーは、抵抗を横切る電流降下(V)に抵抗を流れる電流(I)をかけることによって評価される。そして、熱伝導は、

$$K = \frac{V \times I}{\Delta T} \times \frac{d}{S}$$

で表される。式中、dは試料上の熱電対の2接点間の距離(ここでは8mm)、およびSは試料の断面である。全電圧はケースレイ195A(Keithley 195A)電圧計を用いて測定し、一方電流はケースレイ177(Keithley 177)電流計を用いて測定した。この系をコンピュータを用いて完全にモニターした。

結果によれば、複合ブラックの水平方向伝導率が射出成形組成物の水平方向伝導率よりも顕著に高い(約3倍大きい)。最適な伝導率のために、高い横方向伝導率の値と高い水平方向の伝導率の値との両方を持つ必要がある。

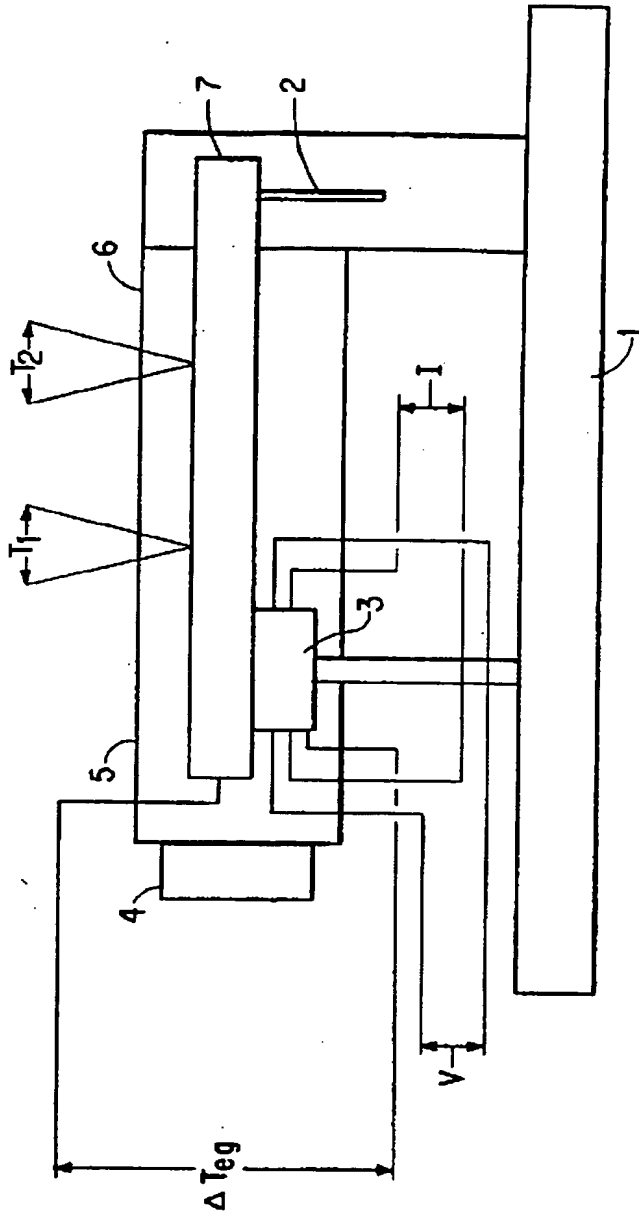
表2

型	グラファイト (重量%)	タイラー メッシュ グラファイト	E-ガラス (重量%)	E-ガラス 繊維の 長さ (インチ)	マイクロガラス 繊維 (重量%)	PET (重量%)	伝導率	
							水平方向 (W/m-K)	横断方向 (W/m-K)
IM-1	50	-80	10	1/8	---	40(1)	10.7	3
IM-2	35	-80	10	1/8	---	55(1)	5.7	1.5
IM-3	50	-80	10	1/8	---	40(1)	9	2.89
CM-3	50	-100	7	1	3	40(1)	30	3.4

IM = 射出成形品
 CM = 複合材料
 (1) = PET 樹脂
 (2) = PET 繊維

【 図 1 】

FIG.1



【 国 際 調 査 報 告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US94/03083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(5) : B32B 3/16, 27/14; D02G 3/00; D04H 1/04, 1/08, 1/58; D21F 11/00 US CL : Please See Extra Sheet. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 428/198, 206, 281, 283, 288, 290, 296, 372; 162/143, 146, 156, 157.2, 181.1 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) APS: search terms; graphite, microglass, fibers, particles, thermoplastic, wet laid.				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	US, A, 5,134,016 (GEARY, JR.) 28 July 1992, see entire document.	1-11		
Y	US, A, 4,913,774 (GOGNELIN) 03 April 1990, see entire document.	1-11		
Y	US, A, 4,495,030 (GIGLIA) 22 January 1985, see entire document.	1-11		
Y	US, A, 3,622,445 (HEIDWEILLER) 23 November 1971, see entire document.	1-11		
Y	WO, A, WO 87/04476 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 30 July 1987, see entire document.	1-11		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be prior art of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be prior art of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be prior art of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 10 JUNE 1994		Date of mailing of the international search report JUL 13 1994		
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer TERREL MORRIS <i>Terrel Morris for</i> Telephone No. (703) 308-2351		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US94/03083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
US CL :

428/198, 206, 281, 283, 288, 290, 296, 372; 162/145, 146, 156, 157.2, 181.1

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I

D 2 1 H · 17/67

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), AU, CA, JP, KR